

Abstract (Basic): DE 19629430 A

Polyesters (I) in powder form are prepared by the polycondensation of dicarboxylic acid-diol oligomers (II) at elevated temperature in a heat transfer medium (III) in the presence of a polycondensation catalyst (IV) and optionally co-condensable additives (V). (III) is an inert liquid with a b.pt. of 180-3000 deg. C and does not contain aromatic groups. (II) contains at least 1-30 mol.% of a sulphonic acid group containing monomer or oligomer and the wt. ratio of (II):(III) is 20:80 to 80:20. The polycondensation reaction is carried out in the presence of a dispersion stabiliser (VI) and the product (I) is water soluble.

The product (I) is also claimed.

Preferably (II) is prepared by reaction of lower alkyl esters of dicarboxylic acids or the free acid with one or more diols in (III) and in the presence of an esterification catalyst at a temperature such that the byproduct alcohol and/or water is distilled off. (II) contains (A1) 70-99 mol. % -CO-A1-CO- groups; (A2) 1-30 mol.% -CO-A2-CO groups; (A3) 0-50 mol.% -O-A3-CO groups; in addition to (D1) -O-D1-O- groups; and (D2) -O-D2-O- groups; A1 = 1,3-phenylene, 1,4-phenylene and 1,3-phenylene, 1,3-phenylene and 2,6-naphthylene, 1,3-phenylene and 4,4-biphenylene, 1,3-phenylene with 1,4-phenylene and/or 2,6-naphthylene and/or 4,4-biphenylene; A2 = 1,3-phenylene, 1,4-phenylene and/or 2,6-naphthylene modified with a sulphonic acid group; A3 = 5-12C aromatic; D1, D2 = 2-4C alkylene or polymethylene, 6-10C cycloalkane or dimethylcycloalkane, preferably ethylene diethylene, tetramethylene, 1,4-dimethylenecyclohexane or 2,2-dimethylpropylene.

USE - The use of the polyester (I) as a sizing agent is claimed.

ADVANTAGE - (I) are of high mol. wt. and show high solubility and are stable to high and low humidity conditions. (I) does not form sticky residues or fines and is removable from the fabric by washing.

Dwg.0/0

Title Terms: WATER; SOLUBLE; POLYESTER; POWDER; USEFUL; FABRIC; SIZE; AGENT

; HIGH; MOLECULAR; WEIGHT; FORM; STICKY; FINE; RESIDUE

Derwent Class: A23; A87; F06

International Patent Class (Main): C08G-063/81

International Patent Class (Additional): C08G-063/181; C08G-063/199;

C08G-063/672; C08G-063/688; C08G-063/78; C08L-067/00; D06M-015/507







DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 196 29 430 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 G 63/81**  
C 08 G 63/181  
C 08 G 63/199  
C 08 G 63/672  
C 08 G 63/688  
D 06 M 15/507  
C 08 L 67/00  
// C 08 G 63/692, C 09 K  
21/14, B 01 F 17/00,  
17/52, 17/12, C 08 L  
67/03

21 Aktenzeichen: 196 29 430.4  
22 Anmeldetag: 22. 7. 96  
43 Offenlegungstag: 29. 1. 98

71 Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

72 Erfinder:  
Simon, Peter, Dr., 65817 Eppstein, DE; Blatter,  
Karsten, Dr., 65817 Eppstein, DE;  
Hermann-Schönherr, Otto, Dr., 64625 Bensheim, DE;  
Lerch, Alexander, Dr., 63571 Gelnhausen, DE; Stock,  
Jochen, Dr., 55129 Mainz, DE; Langer, Jörg, 65191  
Wiesbaden, DE

54 Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyestern und Copolyestern, die danach hergestellten Produkte und deren Verwendung

57 Verfahren zur Herstellung von Polyestern in Pulverform durch Polykondensation von Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensaten (Oligomere) bei erhöhter Temperatur in einem Wärmeträger in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren und gegebenenfalls cokondensierbarer Modifizierungsmittel. Der flüssige Wärmeüberträger ist inert und frei von aromatischen Baugruppen und hat einen Siedepunkt im Bereich von 180 und 3000°C. Das verwendete Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat enthält im analytischen Mittel 1 bis 30 Mol-% mindestens ein Sulfonsäuregruppen enthaltendes Monomer oder Oligomer. Das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat zu flüssigem Wärmeüberträger liegt im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20 und die Polykondensation wird in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators ausgeführt, wobei die hergestellten Polyester wasserlöslich sind.

DE 196 29 430 A 1

Die folgenden Angaben sind dem vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 065/123

15/28

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyestern und Copolyestern durch Polykondensation von Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensaten (Oligomeren), welche mindestens ein Sulfonsäuregruppen enthaltendes Monomer oder Oligomer enthalten, bei erhöhter Temperatur in einem flüssigen Wärmeträger, bei dem die Polykondensation im Reaktionsgemisch in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators ausgeführt wird.

Das Verfahren gestattet die Herstellung besonders hochmolekularer und wasserlöslicher Produkte unter schonenden Reaktionsbedingungen. Insbesondere ermöglicht es die Herstellung auch solcher Copolyester in sehr guter Qualität, die bisher nur mit sehr niedrigem Molekulargewicht sowie mit niedrigem Erweichungspunkt erhalten werden konnten. Die Erfindung betrifft ferner die nach diesem Verfahren herstellbaren Polyester und Copolyester sowie deren Verwendung als Schlichtemittel.

Der technisch bedeutendste und auch im größten Umfang produzierte Polyester ist bisher das Polyethylenterephthalat (im Folgenden wie üblich als PET bezeichnet). Daneben haben auch modifizierte Polyethylenterephthalate, wie z. B. schwer entflammbare Produkte, in die Technik und Textilindustrie Eingang gefunden. Der übliche Weg zur Fabrikation dieser Polyester besteht in der Polykondensation in der Schmelze oder einer mehrstufigen Polykondensation, wobei der erste Schritt zu Oligomeren führt (Umesterung/ Veresterung) und im zweiten Schritt Oligomere mit einem mittleren Molekulargewicht — entsprechend einer mittleren inhärenten Viskosität von IV etwa 0,5 bis 0,7 — in der Schmelze erhalten werden. Die Weiterkondensation erfolgt durch Feststoffkondensation (dritter Schritt). Die Polykondensation wird regelmäßig in Gegenwart von bekannten Polykondensationskatalysatoren oder -Katalysatorsystemen ausgeführt. Zur Feststoffkondensation werden Polyesterchips unter vermindertem Druck oder unter Schutzgas solange auf Temperaturen von 180—330°C, vorzugsweise auf 220 bis 240°C erwärmt, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist. Neben der Polykondensation laufen aber auch Nebenreaktionen ab, die teils wieder zu einem Abbau der Polyesterketten führen, teils zur Bildung von Zersetzungsprodukten verschiedenster Art, z. B. von gefärbten Verbindungen oder von Acetaldehyd, führen.

Der technischen Nutzbarmachung dieser Polyester stellen sich jedoch Herstellungsschwierigkeiten in den Weg. So ist es bisher nur bei wenigen Polyestern, mit technisch hohem Aufwand, gelungen die erforderlichen hohen Molekulargewichte zu erreichen.

Zum andern stellt sich der Höherkondensation in der Schmelze die sehr hohe Schmelzviskosität der Produkte in den Weg. Diese Probleme ergeben sich sowohl dann, wenn die Herstellung der Polyester oder Copolyester durch Mischkondensation erfolgen soll, wobei die Ausgangsverbindungen im gewünschten Mischungsverhältnis zunächst gemeinsam umgeestert und oligomerisiert und anschließend polykondensiert werden, als auch dann, wenn sie durch Blend-Kondensation erfolgt wobei Mischungen der Einzeloligomeren hergestellt und diese anschließend polykondensiert werden.

Im Falle von Polyethylenterephthalat/2,6-Naphthalindicarbonsäure-Polyestern liegt üblicherweise eine mangelhafte Kristallisationsneigung vor, was dazu führt, daß der Versuch einer Feststoffkondensation zur Steigerung des Molekulargewichtes wegen Verbackens der Polyesterchips scheitert.

Ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyestern und Copolyestern durch Polykondensation von Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensaten in einem flüssigen Wärmeträger unter schonenden Reaktionsbedingungen wird in der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten Deutschen Anmeldung DE-A- 19 523 261 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Vorzugsweise werden bei diesem Verfahren Diolvorkonsate eingesetzt, die 1,4-Phenyleneinheiten enthalten. Die hier offenbarten Polyester zeichnen sich insbesondere durch ihre hohen Molekulargewichte, bis zu  $\geq 200\,000$ , aus und werden für Beschichtungszwecke, für die Herstellung extrudierter Formkörper oder als Fasermaterial verwendet. Die Wasserlöslichkeit der beschriebenen Produkte ist jedoch äußerst gering, was deren Verwendung als Schlichtemittel ausschließt.

Ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser löslichen Mischpolyestern, die zu 60 bis 85 Mol% Isophthalsäure-Einheiten, zu 5 bis 20 Mol% Tetramethyldicarbonsäure-Einheiten und zu 10 bis 20 Mol% Sulfoiso- oder Sulfoterephthalsäure-Einheiten enthalten, wird in der DE-A-33 45 902 beschrieben. Die offenbarten Polyester werden erhalten durch Veresterung von 100 Mol% einer Dicarbonsäurekomponente, bestehend aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Sulfoiso- oder Sulfoterephthalsäure, mit 120 bis 265 Mol% einer Diolkomponente, bestehend aus Ethylenglykol, Neopentylglykol und einem oder mehreren Polyethylenglykolen, bei 235°C und anschließender Polykondensation bei 300°C. Die so erhaltenen Copolyester weisen allerdings nur mittlere Molekulargewichte ( $M_w$ ) im Bereich von 15 000 bis 40 000 auf. Nähere Angaben zur Wasserlöslichkeit der Polyester werden nicht gemacht.

In Wasser dispergierbare, lineare Polyester mit Eigenviskositäten von mindestens 0,3, die sich gegebenenfalls in alkalischen, wäßrigen Lösungen lösen oder in diesen dispergierbar sind, sind Gegenstand der DE-A- 18 16 163. Die Polymere werden hergestellt durch Kondensation einer Diolkomponente mit einer Diolkomponente, die zu mindestens 20 Mol% aus einem Polyethylenglykol besteht, und einem difunktionellen, veresterbaren Monomeren mit einem an einem aromatischen Ring befindlichen  $-SO_3M$ -Rest.

Wäßrige Blends linear wasserdispergierbarer Copolyester werden in US-A-3 907 736 beschrieben. Die Blends bestehen aus Isophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Diethylenglykol, einem wasserdispergierbaren Aminharz und einem wasserdispergierbaren nichtionischem linearen Polyoxyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 7000. Die Polymere werden über ein Schmelzverfahren hergestellt und weisen inhärente Viskositäten im Bereich von 0,32 bis 0,73 auf. Sie eignen sich insbesondere als Appreturmittel für Textilartikel, die Polyesterfasern enthalten.

Ein weiteres ähnliches Verfahren zur Herstellung von Polyesterblends ist aus US-A-4 233 196 bekannt. Hier werden wasserdispergierbare Polymere mit einer inhärenten Viskosität im Bereich von 0,31 bis 0,46 durch

Polymerisation von Dicarbonsäuren, Sulfonsäuregruppen enthaltenden aromatischen Monomeren und Glykolen durch ein Schmelzkondensationsverfahren hergestellt. Als Glykole werden Diethylenglykol, Polyethylenglykole oder Mischungen aus Glykolen und Diaminen, insbesondere Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, eingesetzt. Die Wasserlöslichkeit der erhaltenen Polyester liegt im Bereich von 10 bis ca. 25%.

Ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polyester-Dispersionen und deren Verwendung als Schlichtemittel wird in EP-B-0 332 980 beschrieben. Diese werden erhalten durch Schmelzkondensation von aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Estern mit mindestens einem Diol zu Präpolymeren mit einer Säurezahl von 2 bis 8 und Umsetzung der Präpolymeren mit mindestens einer molekulargewichtserhöhenden Verbindung. Der so erhaltene Polyester wird in Wasser dispergiert unter Bildung von wäßrigen Dispersionen. Hierbei werden zum Dispergieren des Polyesters der Polyesterschmelze wäßrige Mischungen aus Ammoniak und Aminen zugefügt. Über das hier beschriebene Verfahren können nur Vernetzungsprodukte der Polyester mit hochmolekularen Anteilen erhalten werden.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyestern bzw. wäßrigen Polyesterdispersionen weisen alle den Nachteil auf, daß die erhaltenen löslichen Polyester eine hohe Klimaempfindlichkeit besitzen, d. h., daß sie bei hoher aber auch bei niedriger Luftfeuchtigkeit zum Blocking neigen, was eine spätere Weiterverarbeitung erheblich erschwert, wenn nicht sogar in Einzelfällen unmöglich macht und sich aus diesen somit keine anwendungstechnisch brauchbaren Polyesterschichten herstellen lassen.

So ist bisher kein Verfahren beschrieben worden, das es ermöglicht wasserlösliche, klimastabile Polyester und Copolyester in nicht klebriger, einwandfrei weiterverarbeitbarer Form mit einem hohen mittleren Molekulargewicht auf einfache Weise herzustellen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde wasserlösliche, hochmolekulare, klimastabile Polyester und Copolyester und ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyestern in Pulverform durch Polykondensation von Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensaten (Oligomere) bei erhöhter Temperatur in einem Wärmeträger in Gegenwart üblicher Polykondensationskatalysatoren und gegebenenfalls cokondensierbarer Modifizierungsmittel, wobei der flüssige Wärmeüberträger inert und frei von aromatischen Baugruppen ist und einen Siedepunkt im Bereich von 180 und 300°C hat, ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, das im analytischen Mittel 1 bis 30 mol% mindestens ein Sulfonsäuregruppen enthaltendes Monomer oder Oligomer enthält und das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat zu flüssigem Wärmeüberträger im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20 liegt. Die Polykondensation wird in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators ausgeführt.

Das als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat (Oligomer) ist ein Reaktionsprodukt aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren der Formel  $\text{HOOC}-\text{A}-\text{COOH}$ , wobei mindestens eine dieser Dicarbonsäuren am aromatischen Ring mit Sulfonsäuregruppen modifiziert ist und ggf. weiteren Hydroxycarbonsäuren  $\text{HO}-\text{A}-\text{COOH}$  oder funktioneller Derivate dieser Di- oder Hydroxycarbonsäuren, mit einem oder mehreren Diolen der Formel  $\text{HO}-\text{D}-\text{OH}$ , (wobei A und D zweiwertige organische Baugruppen sind), in dem sich neben den bei der Reaktion gebildeten Estern auch niedere Polykondensationsprodukte (Oligomere), und in der Regel auch noch geringe Mengen der Dicarbon- oder Hydroxycarbonsäuren — bzw. von deren funktionellen Derivaten — und von Diolen befinden.

Von besonderem Vorteil ist es, wenn das beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat (Oligomer) durch Umsetzung von Dicarbonsäure-bis-niederalkylestern oder den freien Dicarbonsäuren mit einem Diol in einem inerten, flüssigen Wärmeträger, der — im technischen Sinne — frei ist von aromatischen Baugruppen und einen Siedepunkt im Bereich von 180 bis 300°C, vorzugsweise von 200 bis 280°C, insbesondere von 220 bis 265°C, hat, wobei das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat (Oligomeren) zu flüssigem Wärmeträger im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20, vorzugsweise im Bereich von 30 : 70 bis 70 : 30, insbesondere im Bereich von 50 : 50 bis 70 : 30, liegt, in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators und in Gegenwart bekannter Umesterungskatalysatoren so hoch erhitzt wird, daß das bei der Umesterung freigesetzte niedere Alkanol und/oder Wasser abdestilliert.

Der vorstehend genannte inerte, flüssige Wärmeträger ist — im technischen Sinne — frei von aromatischen Baugruppen, d. h. er enthält maximal 2 Gew.-%, vorzugsweise maximal 1 Gew.-%, aromatische Bestandteile. Beispiele für derartige Wärmeträger sind u. a. <sup>®</sup>Isopar P, <sup>®</sup>Isopar V, <sup>®</sup>Exxsol D120, <sup>®</sup>Exxsol D110 und <sup>®</sup>Nornar 15 (der Firma EXXON CHEMICALS). Besonders bevorzugte Wärmeträger sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, die keine aromatischen Baugruppen enthalten.

Zweckmäßigerweise erwärmt man das Reaktionsgemisch in einer vorgelagerten Reaktionsphase auf eine Temperatur, die ca. 5 bis 50°C, vorzugsweise 10 bis 40°C, über dem Schmelzpunkt des Dicarbonsäure-bis-niederalkylesters bzw. der freien Dicarbonsäure, mindestens aber ca. 5 bis 50°C, vorzugsweise 10 bis 40°C oberhalb des Siedepunktes des abdestillierenden Alkanols bzw. von Wasser liegt.

Bei dieser Arbeitsweise kann mit besonderem Vorteil für die Herstellung des Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat (Oligomeren) der gleiche Wärmeträger eingesetzt werden, der für die oben beschriebene erfindungsgemäße Polykondensation benutzt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren kann dann, ausgehend von den monomeren Ausgangsmaterialien, Dicarbonsäure-bis-niederalkylester bzw. freie Dicarbonsäure und Diol, in einem in zwei Abschnitten ablaufenden "Eintopf-Prozeß" ausgeführt werden.

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt, das im analytischen Mittel, bezogen auf die Summe aller Dicarbonsäurebaugruppen (= 100 Mol-%),

70 bis 99 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^1-\text{CO}-$  (I)

1 bis 30 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^2-\text{CO}-$  (II)

0 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{A}^3-\text{CO}-$  (III)

sowie Diol-Baugruppen der Formeln  $-\text{O}-\text{D}^1-\text{O}-$  (IV) und  $-\text{O}-\text{D}^2-\text{O}-$  (V) aufweist, worin  $\text{A}^1$  für eine 1,3-Phenylengruppe oder eine 1,3-Phenylen- und 2,6-Naphthylengruppe oder eine 1,3-Phenyl- und 4,4-Biphenylengruppe oder eine 1,3-Phenylengruppe in Kombination mit einer 1,4-Phenyl- und/oder 2,6-Naphthyl- und/oder 4,4-Biphenylengruppe steht;  $\text{A}^2$  steht für eine mit Sulfonsäuregruppen modifizierte 1,3-Phenyl-, 1,4-Phenyl- und/oder 2,6-Naphthylengruppe;

$\text{A}^3$  ist ein aromatischer Rest mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen;

$\text{D}^1$  ist eine Alkyl- oder Polymethylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl- oder Dimethylencycloalkylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

$\text{D}^2$  steht für eine von  $\text{D}^1$  verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl- oder Dimethylencycloalkylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel  $-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$ , worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet.

Die aromatischen Reste  $\text{A}^2$  und  $\text{A}^3$  können ihrerseits noch einen oder zwei Substituenten tragen. Vorzugsweise tragen substituierte Reste  $\text{A}^2$  und  $\text{A}^3$  nur einen Substituenten. Besonders geeignete Substituenten sind Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen sowie Chlor.

Entsprechend den obigen Angaben ist das als Ausgangsmaterial für die spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat ein Reaktionsprodukt aus einer oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei, insbesondere einer oder zwei, Dicarbonsäuren der Formel  $\text{HOOC}-\text{A}^1-\text{COOH}$  und einer oder mehrerer Dicarbonsäuren der Formel  $\text{HOOC}-\text{A}^2-\text{COOH}$  und gegebenenfalls Hydroxycarbonsäuren der Formel  $\text{HO}-\text{A}^3-\text{COOH}$ , oder funktioneller Derivate solcher Di- oder Hydroxycarbonsäuren, mit einem oder mehreren Diolen der Formel  $\text{HO}-\text{D}^1-\text{OH}$ , und ggf. einem oder mehreren Diolen der Formel  $\text{HO}-\text{D}^2-\text{OH}$ , in dem sich neben den aus den Ausgangsmaterialien gebildeten Estern auch niedere Polykondensationsprodukte (Oligomere), und in der Regel auch noch geringe Mengen der Ausgangsmaterialien befinden.

Das als Ausgangsmaterial eingesetzte Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat (im folgenden Text synonym auch als Oligomer bezeichnet) der angegebenen Zusammensetzung kann dadurch erhalten werden, daß man die erforderlichen Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivate, z. B. deren Niederalkylester, in den erforderlichen Mengenverhältnissen zunächst mit den erforderlichen Diolen in den gewünschten Mengenverhältnissen umestert, wobei in der Regel bereits eine gewisse Kondensation zu Oligomergemischen einsetzt. Anschließend kann gegebenenfalls noch bis zu einem gewünschten höheren Oligomerisationsgrad kondensiert werden. Die Umsetzung der Dicarbonsäuren mit den Diolen kann ohne Katalysatorzusatz erfolgen, bei Einsatz funktioneller Säurederivate werden zweckmäßigerweise bekannte geeignete Katalysatoren, bei Einsatz von Niederalkylestern z. B. Umesterungskatalysatoren wie Mangansalze, zugesetzt.

Die Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensate können in der gewünschten Zusammensetzung jedoch vorzugsweise dadurch erhalten werden, daß man Vorkondensate der einzelnen, für die Cokondensation vorgesehenen Dicarbonsäuren mit den gewünschten Diolen im gewünschten Mischungsverhältnis miteinander mischt.

Diese Methode hat den erheblichen technischen Vorteil, daß man die Umesterung und gegebenenfalls Oligomerisierung nur mit wenigen Einzelverbindungen in festen äquimolaren Verhältnissen ausführen kann. Aus den "auf Vorrat" hergestellten Einzel-Oligomeren kann dann leicht jede für das erfindungsgemäße Verfahren gewünschte Oligomerezusammensetzung durch eine einfache Mischoperation hergestellt werden.

Für die Herstellung eines Copolyesters vorgegebener Zusammensetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es wichtig, die Zusammensetzung des Vorkondensats so einzurichten, daß die oben für  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und  $\text{A}^3$  angegebenen Mol-%-Anteile eingehalten werden. Der erfindungsgemäß hergestellte Polyester weist dann nahezu die gleiche Mol-%-Anteile der Baugruppen  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und  $\text{A}^3$  auf wie das eingesetzte Vorkondensat.

Die Anteile der Dirole im Vorkondensat ist in der Regel vom Anteil der Baugruppen IV und V im fertigen Polyester verschieden. Soll nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Polyester hergestellt werden, der bezüglich der Diolbaugruppen eine vorgegebene Zusammensetzung hat, so ist durch einige Vorversuche zu ermitteln, welche Diolanteile im Vorkondensat sein müssen, um das gewünschte Endprodukt zu erhalten. Sofern die Reaktionsgeschwindigkeitsparameter der einzelnen Dirole und die Zusammensetzungen ihrer Azeotrope mit dem Wärmeträger bei der Reaktionstemperatur bekannt sind, können für eine gewünschte Polyester-Zusammensetzung auch die im Vorkondensat erforderlichen Diol-Anteile berechnet werden. Da die Bestimmung dieser Parameter zwar Routine, aber doch arbeitsintensiv ist, führt in der Praxis die routinemäßige Durchführung der Vorversuche schneller zum Ziel.

Die genaue Kenntnis der im Vorkondensat enthaltenen Einzelsubstanzen ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht erforderlich.

Wie bereits oben angegeben, besteht ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß man mit seiner Hilfe auch viele Copolyester in sehr guter Ausbeute und mit hohem mittleren Molekulargewicht herstellen kann, die nach herkömmlichen Methoden nicht in fester, nicht klebriger Form erhalten werden können.

Das Verfahren zeigt beispielsweise seine besonderen Vorteile dann, wenn ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, in dem  $\text{A}^1$ , bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen  $\text{A}^1$ , zu 40 bis 100 Mol-% aus 1,3-Phenylresten und zu 0 bis 60 Mol% aus 1,4-Phenylresten,

vorzugsweise zu  
70 bis 100 Mol.-% aus 1,3-Phenylenresten und zu  
0 bis 30 Mol.-% aus 1,4-Phenylenresten  
insbesondere zu  
80 bis 100 Mol.-% aus 1,3-Phenylenresten und zu  
0 bis 20 Mol.-% aus 1,4-Phenylenresten besteht.

Ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es die Herstellung besonders hochmolekularer, wasserlöslicher Polyester und Copolyester unter überraschend milden Reaktionsbedingungen und in relativ kurzer Reaktionszeit erlaubt, wobei in vielen Fällen eine deutlich engere Molgewichtsverteilung erzielt werden kann.

Dies gilt sowohl für die einheitlichen, oder nur leicht modifizierten Polyester, in denen A<sup>1</sup> ausschließlich für 1,3-Phenylenreste oder 1,3-Phenylen- und 2,6-Naphthylenreste oder 1,3-Phenylen- und 1,4-Phenylenreste oder 1,3-Phenylenreste in Kombination mit den anderen genannten Resten steht, sondern auch insbesondere für Copolyester, die erhalten werden, wenn ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, in dem A<sup>1</sup>, bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen A<sup>1</sup>, zu

40 bis 100 Mol.-%, vorzugsweise zu 60 bis 100 Mol.-%, insbesondere zu 80 bis 100 Mol.-%, aus 1,3-Phenylenresten und zu

0 bis 60 Mol.-%, vorzugsweise zu 0 bis 40 Mol.-%, insbesondere zu 0 bis 20 Mol.-%, aus 2,6-Naphthylenresten besteht.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren auch wenn ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, in dem A<sup>1</sup> 1,3-Phenylen- und 2,6-Naphthylen- und 1,4-Phenylen-Reste enthält, wobei, bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen A<sup>1</sup>, die Summe der 1,3-Phenylen- und 2,6-Naphthylenreste oder die Summe der 1,3-Phenylen- und 1,4-Phenylenreste oder die Summe der 2,6-Naphthylen- und 1,4-Phenylenreste 40 bis 100 Mol.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Mol.-%, insbesondere 80 bis 100 Mol.-%, beträgt.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht ferner darin, wie oben bereits ausgeführt wurde, daß es die Herstellung von gut wasserlöslichen Polyestern und Copolyestern erlaubt.

Besonders gute Ergebnisse werden hierbei erzielt, wenn ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, in dem A<sup>2</sup>, bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen A<sup>2</sup>, zu

60 bis 100 Mol%, insbesondere 80 bis 100 Mol%, aus 1,3-Phenyleneinheiten, die mit einer Sulfonsäuregruppe SO<sub>3</sub>M modifiziert sind, wobei M = H, Na, K oder Li ist, und zu

0 bis 40 Mol%, insbesondere 0 bis 20 Mol%, aus 1,4-Phenyleneinheiten, die mit einer Sulfonsäuregruppe SO<sub>3</sub>M substituiert sind, besteht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Dicarbonsäurekomponente (I) Isophthalsäure oder Isophthal- und Terephthalsäure und als Dicarbonsäurekomponente (II) 5-Sulfoisophthalsäure und/oder 5-Sulfo-2,6-naphthylendicarbonsäure oder 5-Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure eingesetzt.

Die Anteile der Dicarbonsäurekomponente (I) betragen hierbei vorzugsweise 80 bis 99 Mol%, bezogen auf die Summe aller Dicarbonsäurebaugruppen, die der Dicarbonsäurekomponente (II) vorzugsweise 1 bis 20 Mol%.

Weiterhin wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt zur Polykondensation solcher Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensate angewendet, in denen keine Baugruppen der Formel III vorhanden sind, oder in denen D<sup>1</sup> Ethylen, Diethylen, Tetramethylen oder 1,4-Dimethylen-cyclohexan oder 2,2-Dimethylpropylen, insbesondere Ethylen oder Tetramethylen ist.

Insbesondere bevorzugt ist auch der Einsatz von Diolgemischen, beispielsweise solche Diolgemische, die 50 bis 90 Mol% Diethylenglykol, 120 bis 180 Mol% Ethylenglykol und 0 bis 50 Mol% 2,2-Dimethylpropylen enthalten. Vorzugsweise wird das Verfahren so durchgeführt, daß bezogen auf 100 Mol% der Dicarbonsäurekomponente vor Beginn der Umesterung 140 bis 250 Mol% eines Diols oder Diolgemisches verwendet wird.

Gut geeignet als Dispersionsstabilisatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind amphiphile Copolymere, oberflächenmodifizierte Schichtsilikate und/oder niedermolekulare Tenside.

Bevorzugt werden amphiphile Copolymere oder modifizierte anorganische Verbindungen als Dispersionsstabilisatoren. Es sind dies z. B. mit Trialkylammoniumsalzen oberflächenmodifizierte Schichtsilikate, vorzugsweise mit Trialkylammoniumsalzen oberflächenmodifiziertes Bentonit, oder amphiphile Copolymere aus einer polaren Polymereinheit, z. B. Polyvinylpyrrolidon und einer unpolaren Polymereinheit, z. B. langkettigen alpha-Olefinen. Insbesondere bevorzugt werden als Dispersionsstabilisatoren auch Mischungen aus amphiphilen Copolymeren und niedermolekularen Tensiden, z. B. Dodecylbenzolsulfonsäure-Natriumsalz, eingesetzt.

In einer bevorzugten praktischen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zunächst die Ausgangsstoffe, Oligomeren, Polykondensationskatalysatoren und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe mit dem flüssigen Wärmeüberträger gemischt, die Mischung auf erhöhte Temperatur, zweckmäßigerweise  $\geq 80$ , vorzugsweise  $\geq 130$ , insbesondere  $\geq 160^\circ\text{C}$  und der Polykondensationstemperatur, erhitzt und dann der Dispersionsstabilisator oder das Dispersionsstabilisator-Gemisch, wobei hier insbesondere ein amphiphiles Copolymer eingesetzt wird, eingerührt. Vorzugsweise wird die Polykondensation im siedenden Reaktionsgemisch durchgeführt.

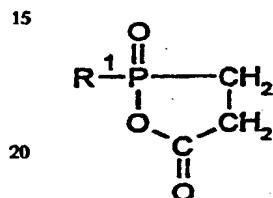
Cokondensierbare Modifizierungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die mindestens zwei zur Esterbildung befähigte funktionelle Gruppen aufweisen, so daß sie im Verlauf der Polykondensationsreaktion in eine Polyesterkette eingebaut werden können, und die dem hergestellten Polyester bestimmte gewünschte Eigenschaften verleihen. Cokondensierbare Modifizierungsmittel können in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, in dem Copolykondensationsansatz vorhanden sein.

Charakteristische Beispiele für solche cokondensierbare Modifizierungsmittel sind Phosphinsäurederivate der

allgemeinen Formeln

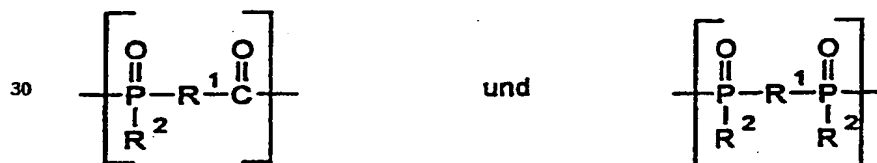


10 worin R<sub>1</sub> Alkylen oder Polymethylen mit 2 bis 6 C-Atomen oder Phenyl, vorzugsweise Ethylen, und R<sub>2</sub> Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl oder Aralkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Phenyl, oder o-, m- oder p-Methylphenyl, insbesondere Methyl, bedeuten, oder deren funktionelle Derivate, wie z. B.



(<sup>®</sup>PHOSPHOLAN der Firma Hoechst AG)

25 Durch Einkondensieren dieser Verbindungen werden in die Copolyesterkette die folgenden Baugruppen



VIII

IX

eingeführt. Die in dieser Weise modifizierten Copolyester sind erheblich schwerer entflammbar als die entsprechenden unmodifizierten Copolyester.

40 Wie oben bereits angegeben, wird die Polykondensation vorzugsweise im siedenden Reaktionsgemisch ausgeführt, so daß das entstehende Polykondensationsprodukt vorteilhafterweise fließfähig bzw. geschmolzen vorliegt. Vorzugsweise wird dem Reaktionsgemisch soviel Wärme zugeführt, daß es recht kräftig siedet, d. h. daß ein deutlicher Rücklauf des Wärmeträgers zu beobachten ist. Die Stärke des Rücklaufs kann durch Regulierung der Heizungstemperatur leicht eingestellt werden.

45 Bei dieser Verfahrensweise werden niedermolekulare Reaktionsprodukte der Polykondensationsreaktion ausgekreist.

Hierbei ist es von besonderem Vorteil, daß sich die niedermolekularen Reaktionsprodukte in dem erfindungsgemäß einzusetzenden Wärmeträger nur in sehr geringer Menge lösen. Sie scheiden sich daher aus dem Destillat aus, bilden eine eigene, meist spezifisch schwerere Phase und können daher leicht von dem Wärmeträger abgetrennt werden. Für derartige Trennungen von unmischbaren Flüssigkeiten, die sich bei azeotropen Destillationen ergeben, werden in der Praxis sogenannte "Wasserabscheider" benutzt. Diese Vorrichtungen stellen in der Regel zylindrische Gefäße dar mit einem oberen und einem unteren Auslauf und ggf. einer noch über dem oberen Auslauf liegenden Druckausgleichsöffnung. Der untere Auslauf gestattet die Entnahme der spezifisch schwereren Phase des Azeotrops, der obere Auslauf die Entnahme der spezifisch leichteren Phase. Die Ausläufe des Wasserabscheiders werden so installiert und verrohrt, daß der Wärmeträger, der bei der Destillation auch gleichzeitig als Schleppmittel des Azeotrops wirkt in den Reaktor zurückgeführt wird und die andere Phase des Azeotrops in zeitlichen Abständen oder kontinuierlich entnommen werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyester und Copolyester.

60 Gegenüber herkömmlich hergestellten Produkten zeichnen sie sich außer durch ihre hohen Molekulargewichte und ihre gute Wasserlöslichkeit noch durch eine besonders hohe Reinheit, insbesondere einen sehr niedrigen Acetaldehydgehalt von kleiner 20 ppm, vorzugsweise kleiner 10 ppm, insbesondere kleiner 5 ppm, bei sehr hohen mittleren Molekulargewichten ( $M_w$ ) und oftmals auch enger r Molekulargewichtsverteilung aus. Das vorstehende mittlere Molekulargewicht ( $M_w$ -Gewichtsmittel des Molekulargewichts; angegeben in g/mol und gemessen mittels GPC in N-Methylpyrrolidon (NMP)) liegt bei den erfindungsgemäß hergestellten Polyestern im Bereich von 70 000 bis 200 000, insb. sonders im Bereich von 90 000 bis 140 000.  $M_n$  (Zahlenmittel des Molekulargewichts) liegt vorzugsweise im Bereich von 25 000 bis 90 000, insbesondere im Bereich von 40 000 bis 70 000.

Die inhärente Viskosität der erfindungsgemäßen Polyester liegt im Bereich von 0,75 bis 1,3 dl/g (gemessen in NMP), vorzugsweise im Bereich von 0,85 bis 1,15 dl/g.

Eine Gruppe bevorzugter erfindungsgemäßer Polyester ist dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf die Gesamtheit aller Baugruppen, aus

70 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^1-\text{CO}-$  (I) 5

2 bis 20 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^2-\text{CO}-$  (II)

180 bis 260 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{D}^1-\text{O}-$  (IV) 10

0 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{D}^2-\text{O}-$  (V)

und

0 bis 30 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{A}^3-\text{CO}-$  (III) 15

aufgebaut sind,

und gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-% von cokondensierbaren Modifizierungsmitteln abgeleitete Baugruppen aufweisen, worin

$\text{A}^1$  für eine 1,3-Phenylengruppe oder, eine 1,3- und 1,4-Phenylengruppe oder eine 1,3-Phenyl- und 2,6-Naphthylengruppe steht 20

$\text{A}^2$  steht für eine mit Sulfonsäuregruppen modifizierte 1,3-Phenyl-, 1,4-Phenyl- und/oder 2,6-Naphthylengruppe

$\text{A}^3$  ist ein aromatischer Rest mit 5–12 C-Atomen

$\text{D}^1$  ist eine Alkyl- oder Polymethylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder eine Cycloalkan- oder Dimethylencycloalkangruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, 25

$\text{D}^2$  steht für eine von  $\text{D}^1$  verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppe mit 2 bis 5 C-Atomen oder Cycloalkyl- oder Dimethylencycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 4 bis 16 C-Atomen oder Reste der Formel  $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , worin  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet. 30

Bevorzugt sind insbesondere solche erfindungsgemäßen Polyester und Copolyester, die sich nach herkömmlichen Methoden nicht oder nur in mangelhafter Qualität, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dagegen in sehr guter Qualität herstellen lassen.

Eine Gruppe bevorzugter erfindungsgemäßer hochmolekularer, wasserlöslicher Polyester, die sich bislang nur nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in guter Qualität herstellen lassen, sind Polyester aus Baugruppen I, II und IV und gegebenenfalls Baugruppen III und V, in denen  $\text{A}^1$ , bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen  $\text{A}^1$ , zu 35

40 bis 100 Mol-% aus 1,3-Phenylresten und zu

0 bis 60 Mol-% aus 1,4-Phenylresten besteht und

$\text{A}^2$ , bezogen auf die Gesamtmenge aller Gruppen  $\text{A}^2$ , vorzugsweise zu 40

60 bis 100 Mol-% aus mit Sulfonsäuregruppen  $\text{SO}_3\text{M}$  substituierten 1,3-Phenylresten und zu

0 bis 40 Mol-% aus mit Sulfonsäure substituierten 1,4-Phenylresten besteht.

Besonders hochmolekulare, wasserlösliche Polyester und Copolyester, mit deutlich engerer Molgewichtsverteilung und hoher Reinheit sind solche, in denen  $\text{A}^1$  ausschließlich 1,3-Phenylreste oder 1,3-Phenyl- und 1,4-Phenylreste sind sowie insbesondere Copolyester, in denen  $\text{A}^1$ , bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen  $\text{A}^1$ , zu 45

70 bis 100 Mol-% aus 1,3-Phenylresten und zu

0 bis 30 Mol-% aus 1,4-Phenylresten besteht.

Weitere bevorzugte Polyester sind solche, in denen  $\text{A}^1$ , bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen  $\text{A}^1$ , zu 50

0 bis 40 Mol-% aus 2,6-Naphthylresten und zu

60 bis 100 Mol-% aus 1,3-Phenylresten besteht

sowie solche, in denen  $\text{A}^1$  1,3-Phenyl-, 1,4-Phenyl- und 2,6-Naphthylreste enthält, wobei, bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen  $\text{A}^1$ , die Summe der 1,3-Phenyl- und 2,6-Naphthylreste oder die Summe der 1,3-Phenyl- und 1,4-Phenylreste

40 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 60 bis 100 Mol-%, insbesondere 80 bis 100 Mol-%, beträgt und 55

$\text{A}^2$ , bezogen auf die Gesamtmenge aller Gruppen  $\text{A}^2$ , vorzugsweise zu 60 bis 100 Mol-% aus mit Sulfonsäuregruppen  $\text{SO}_3\text{M}$  substituierten 1,3-Phenylresten und zu 0 bis 40 Mol-% aus mit Sulfonsäure substituierten 1,4-Phenylresten besteht

Weiterhin bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Copolyester in denen keine Baugruppen der Formel III vorhanden sind, oder in denen  $\text{D}^1$  Ethylen, Diethylen Tetramethylen, 2,2-Dimethylpropylen oder 1,4-Dimethylencyclohexan, insbesondere Ethylen oder Tetramethylen ist. 60

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Polyester eignen sich ausgezeichnet als Schlichtemittel, insbesondere zum Schlichten von Filamentkettfäden. Ein Verweben von Filamentgarn, das aus zahlreichen endlosen Einzelfilamenten besteht ist nur dann möglich, wenn das Kettgarn vor dem Verweben mit einem Schlichtemittel behandelt wird, das die Aufgabe hat, die Einzelfilamente bei den hohen mechanischen Beanspruchungen des Webens zusammenzuhalten und damit die Fadenbrüche und Knötchenbildung durch Filamentaufschübe sowie Fadenabrieb zu vermeiden. Schlichtemittel enthaltend die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Polyester zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie keinen klebrigen Abrieb an den metallischen Führungsorganen 65

hinterlassen, und daß die damit beschichteten Fäden eine sehr geringe Metallreibung aufweisen und daher weder die Fäden untereinander noch mit anderen Metallteilen verkleben.

Polyester, die sich als Schlichtemittel eignen, müssen in ausreichendem Maße in Wasser löslich sein und dürfen nicht zur Hautbildung neigen, da die Häute zu einer hartnäckigen Verschmutzung und Verklebung der Fäden und somit auch zu Ablagerungen auf den Maschinenteilen führen. Besonders wichtig ist es, daß die Schlichte nach dem Webvorgang durch Waschen vollständig aus dem Textilmaterial entfernt werden kann. Diese Forderung ist eine Voraussetzung für eine störungsfreie Weiterverarbeitung, z. B. für das Färben.

Zur Prüfung ob ein Schlichtemittel durch Klimaeinfluß mechanisch negativ beeinflußt wird und zur Bildung von Abrieb neigt gibt es spezielle Tests:

1. Die Beurteilung der Schlichtefilme nach Wasserablagerung bei verschiedenen Temperaturen oder in Klimakammern bei 65 und 80% relativer Luftfeuchte und
2. Die zahlenmäßige Erfassung des mechanischen Niveaus durch die Bestimmung der Pendelhärte nach 24 Stunden Lagerung der Filme bei 65 und 80% relativer Luftfeuchte. (Melliand Textilberichte 67 270 (1987))

Bei beiden Tests zeigen die erfindungsgemäßen Polyester und Copolyester sehr gute Ergebnisse (siehe Beispiele).

So besitzen sie eine hohe Klimabeständigkeit und zeigen selbst bei niedriger (< 65% relative Luftfeuchte) oder auch hoher Luftfeuchtigkeit (> 80%) nach 7 Tagen noch keine Blockingneigung.

Ferner besitzen die erfindungsgemäßen Polyester eine sehr gute Löslichkeit in Wasser, wobei sich beispielsweise 0,2 g des betreffenden Polyesters oder Copolyesters (Konzentration  $c = 0,2$  g) in 100 ml Wasser bei 60°C in weniger als 60 Sekunden lösen. Eine vergleichbar gute Löslichkeit wird für eine 0,1%ige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und eine 0,1%ige Ammoniumhydroxid-Lösung beobachtet (vollständige Lösung von 0,2g Polyester bei 60°C in 60 Sekunden in 100 ml Lösung).

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

##### Herstellung des Oligomerengemisches (Vorkondensat = Umesterungsprodukt)

In einem 10-l-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Destillationsbrücke, Kontaktthermometer (zur Regelung der Innentemperatur und Stickstoffüberlagerung werden 2493,5 g Ethylenglykol, 2433,9 g Diethylenglykol, 6,71 g Mangan(II)acetat \* 4 Wasser, 2,095 g Antimontrioxid und 1275,5 g 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Natriumsalz eingewogen. Diese Reaktionsmischung wird auf 150 °C Innentemperatur erhitzt, so daß das gebildete Methanol abdestilliert wird (theoretische Methanolvolumen: 348,5 ml). Die Badtemperatur wird so geregelt, daß die Kopftemperatur 70°C nicht übersteigt. Es wurden 345 ml Methanol abdestilliert.

Die Reaktionsmischung wurde auf 120 °C abgekühlt, bei dieser Temperatur wurden 4050 g Isophthalsäure zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wurde auf 160 °C Innentemperatur erwärmt, es beginnt die Veresterungsreaktion und das gebildete Wasser wird abdestilliert (theoretische Wassermenge: 875 ml). Die Temperatur wird innerhalb von 3h auf 190 °C erhöht. Dabei ist darauf zu achten, daß die Kopftemperatur 110 °C nicht übersteigt. Es wurden 870 ml Wasser abdestilliert.

Man läßt die blaßgelbe klare Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung hochviskos.

Es konnten 8700 g des Oligomerengemisches isoliert werden.

Die Polykondensationen wurden mit dem vorstehend genannten Oligomerengemisch (im folgenden als Vorkondensat bezeichnet) durchgeführt:

##### Beispiel 2

##### Polykondensation des Vorkondensats

In einem 2-l-Reaktor, versehen mit 6fach Schrägblattrührer, Strömungsbrecher, Innenthermometer, Wasserabscheider und Stickstoffüberlagerung, werden 800 g Vorkondensat, 500 g <sup>®</sup>Isopar P (Exxon), 4,16 g <sup>®</sup>Antaron V220 (amphiphiles Copolymer aus Vinylpyrrolidon und 1 Eicosen als Dispersionsstabilisator; ISP Global, Frechen) eingewogen und unter Rühren (1000 Upm) auf eine Innentemperatur von 260°C gebracht. Bei Temperaturen von mehr als 210°C setzt eine Destillation ein, wobei zunächst nur Ethylenglykol, ab Temperaturen von ca. 230°C ein Gemisch aus <sup>®</sup>Isopar P und Ethylenglykol abdestilliert wird. Ethylenglykol scheidet sich als spezifisch schwerere Phase unten im Wasserabscheider ab und wird von Zeit zu Zeit abgelassen. Nach Destillationsbeginn wird die Reaktion 5 h bei 260°C gehalten.

Anschließend wird das Heizbad entfernt und die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Polymer wird durch Filtration abgetrennt und anschließend dreimal mit 600 ml Isohexan gewaschen, um anhaftendes <sup>®</sup>Isopar P zu entfernen. Danach wird das Polymerpulver bei 30°C ( $p = 0,2$  bar) über Nacht getrocknet.

Es konnten 640 g Schlichte Polyester isoliert werden.

Die folgende Tabelle zeigt Versuche, bei denen die Konzentration des Dispersionsstabilisators (Antaron) sowie die Reaktionszeit verändert wurde.

Tabelle 1

## Charakterisierung der Polyester

Pro- ben- Nr	Mn	Mw	T <sub>g</sub> [°C]	Partikel- größe d50 [µm]	Antaron- gehalt [%, bezogen a u f Polymer]	Reak- tions- zeit [h]
1	55600	116000	38,7	94,37	0,35	4h
2	54700	106000	38,9	106,58	0,35	4h
3	56900	105500	38,9	87,6	0,72	5h
4	60100	108500	39,3	84,2	0,72	5h
5	64800	112900	42,3	26	0,61	5h
6	60100	106200	39,8	22,5	0,61	5h

Tabelle 2

## Vergleich der inhärenten Viskositäten

Probennummer	Inhärente Viskosität in (dl/g)
1	1,01
2	1,08
3	0,99
4	1,09
5	1,10
6	1,05
Vergleichsprodukt Eastman LB 100	0,39

Die Durchführung der Viskositätsmessung erfolgte wie folgt:  
0,1000 g Polyester wurden in 30 ml N-Methylpyrrolidon gelöst. Von dieser Lösung wurden 15 ml in ein Ubbelohde Viskosimeter mit einer Schott-Kapillare Typ 53010/1 überführt und bei 25 °C die inhärente Viskosität bestimmt.

Die inhärente Viskosität ist wie folgt definiert:

$$\sqrt{2} \times (t/t_0 - \ln(t/t_0) - 1) \times 1/c$$

t: Durchlaufzeit der Polymerlösung in s

t<sub>0</sub>: Durchlaufzeit des Lösungsmittels

c: Konzentration des Polymers in Lösung in g/ml

**Tabelle 3:**  
**Untersuchung der Eigenschaften**

Produktname	Viskosität (Höppler) 20 °C/25%l g in Wasser [mPas]	Haftlänge [m]	Pendelhärte der Filme bei 22 °C	Blocking Test von Film und Garn bei 86% relativer Luftfeuchtigkeit (22 °C, 7 Tage)	Schaumtest (Schaumhöhe) (200 ml /1%ige Lösung in ml (1 min/3 min/5min)
Eastman LB 100	8,2	3187	108	Garn: kein Blocking Film: Blocking, keine Trennung der Filme mehr möglich	45/60/55
1	9,2	3497	115	Garn und Film: kein Blocking	40/50/25
2	10,2	3715	125	Garn und Film: kein Blocking	65/70/65

Die Messungen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt.

#### Durchführung

Bestimmung der Haftlänge: Reißkraft  $\times$  1000/4: Klemmenabstand: 10 cm  
Pendelhärte: Meßgerät der Firma Erichson

#### Blocking Test

2 Filme (Dicke: 260—280  $\mu$ m) werden aufeinandergelegt und mit einem Auflagegewicht von 500 g belegt und 7 Tage bei 86% relativer Luftfeuchte bei 22°C gelagert.

Sind die Filme ohne Beschädigung trennbar, so liegt kein Blocking vor, beim Blocking verfließen die beiden Filme, so daß eine Trennung unmöglich ist, ohne den "Mischfilm" zu zerreißen.

#### Schaumtest

200 ml einer 1%igen wäßrigen Polyesterschlichtelösung werden in einen 500 ml PE-Meßzylinder eingefüllt. In diese Lösung wird ein Ultraturrax eingetaucht, so daß der Füllstand 250 ml beträgt. Es wird jeweils mit einer Umdrehungszahl von 10000 UpM 1 min, 3 min. und 5 min. geschert. Zum Ablesen wird der Turrax kurz

ausgeschaltet. Die angegebenen Werte entsprechen der ml-Differenz zu 250 ml Volumen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyestern in Pulverform durch Polykondensation von Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensaten (Oligomere) bei erhöhter Temperatur in einem Wärmeträger in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren und gegebenenfalls cocondensierbarer Modifizierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Wärmeüberträger inert und frei von aromatischen Baugruppen ist und einen Siedepunkt im Bereich von 180 und 3000°C hat, daß ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, das im analytischen Mittel 1 bis 30 mol% mindestens ein Sulfonsäuregruppen enthaltendes Monomer oder Oligomer enthält, und daß das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat zu flüssigem Wärmeüberträger im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20 liegt, die Polykondensation in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators ausgeführt wird und die hergestellten Polyester wasserlöslich sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat durch Umsetzung von Dicarbonsäure-bisniederalkylestern oder den freien Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren Diolen in einem flüssigen Wärmeüberträger und in Gegenwart eines Umesterungskatalysators so hoch erhitzt wird, daß das bei der Umesterung freigesetzte niedere Alkanol und/oder Wasser abdestilliert.
3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, das im analytischen Mittel, bezogen auf die Summe aller Dicarbonsäurebaugruppen (= 100 mol%)

70—99 mol% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^1-\text{CO}-$  (I)

1—30 mol% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^2-\text{CO}$  (II)

0—50 mol% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{A}^3-\text{CO}$  (III)

sowie die Diol-Baugruppen der Formeln  $-\text{O}-\text{D}^1-\text{O}-$  (IV) und  $-\text{O}-\text{D}^2-\text{O}-$  (V) aufweist, worin die Symbole  $\text{A}^1, \text{A}^2, \text{A}^3, \text{D}^1$  und  $\text{D}^2$  folgende Bedeutung haben:

$\text{A}^1$  steht für eine 1,3-Phenylengruppe oder eine 1,3- und 1,4-Phenylengruppe oder eine 1,3-Phenyl- und 2,6-Naphthylengruppe oder eine 1,3-Phenyl- und 4,4-Biphenylengruppe oder eine 1,3-Phenylengruppe in Kombination mit einer 1,4-Phenyl- und/oder 2,6-Naphthyl- und/oder 4,4-Biphenylengruppe;  
 $\text{A}^2$  steht für eine mit Sulfonsäuregruppen modifizierte 1,3-Phenyl-, 1,4-Phenyl- und/oder 2,6-Naphthylengruppe

$\text{A}^3$  ist ein aromatischer Rest mit 5—12 C-Atomen

$\text{D}^1$  ist eine Alkyl- oder Polymethylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder eine Cycloalkan- oder Dimethylencycloalkangruppe mit 6 bis 10 C-Atomen,

$\text{D}^2$  steht für eine von  $\text{D}^1$  verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppe mit 2 bis 5 C-Atomen oder Cycloalkyl- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandyl-Gruppen mit 4 bis 16 C-Atomen oder Reste der Formel  $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, in dem  $\text{A}^1$ , bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen  $\text{A}^1$  zu 40 bis 100 mol% aus 1,3-Phenylresten und zu 0 bis 60 mol% aus 1,4-Phenylresten besteht.

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, in dem  $\text{A}^2$ , bezogen auf die Gesamtmenge der Baugruppen  $\text{A}^2$  zu 60—100 mol% aus 1,3-Phenyleneinheiten, die mit einer Sulfonsäuregruppe  $\text{SO}_3\text{M}$ , wobei  $\text{M} = \text{H}, \text{Na}, \text{K}$  oder  $\text{Li}$  ist, modifiziert sind und zu 0—40 mol% aus 1,4-Phenyleneinheiten, die mit Sulfonsäuregruppen  $\text{SO}_3\text{M}$  modifiziert sind, besteht.

6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, in dem keine Baugruppe der Formel III vorhanden sind.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat eingesetzt wird, in dem  $\text{D}^1$  Ethylen, Diethylen, Tetramethylen, 1,4-Dimethylencyclohexan oder 2,2-Dimethylpropylen ist.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Dicarbonsäurekomponente (I) Isophthalsäure oder Isophthalsäure und Terephthalsäure und als Dicarbonsäurekomponente (II) 5-Sulfoisophthalsäure und/oder 5-Sulfo-2,6-naphthylendicarbonsäure eingesetzt werden.

9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäurekomponente (II) aus 5-Sulfoisophthalsäure- und Sulfoterephthalsäureeinheiten besteht.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Dicarbonsäurekomponente (I) 80—99 mol% und der Anteil der Dicarbonsäurebaugruppe (II) 1—20 mol%, jeweils bezogen auf die Summe aller Dicarbonsäurebaugruppen, beträgt.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf 100 mol% Dicarbonsäurekomponente vor Beginn der Umesterung 140 bis 250 mol% eines Diols oder Diolgemisches verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Diolgemisch 50—90 mol% Diethylenglykol, 120—180 mol% Ethylenglykol und 0—50 mol% 2,2-Dimethylpropylen enthält.

13. Verfahren, gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Disper-

sionsstabilisator ein amphiphiles Copolymer, ein oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat und/oder ein niedermolekulares Tensid eingesetzt wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsstabilisator ein mit Trialkylammoniumsalzen oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat eingesetzt wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsstabilisator ein oder mehrere amphiphile Copolymere aus einer polaren Polymereinheit und einer unpolaren Polymereinheit eingesetzt werden.

16. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsstabilisator eine Mischung aus einem amphiphilen Copolymer und einem niedermolekularen Tensid eingesetzt wird.

17. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe mit dem flüssigen Wärmeüberträger gemischt werden, die Mischung auf eine Temperatur  $> 80^{\circ}\text{C}$  erhitzt wird und dann der Dispersionsstabilisator oder das Dispersionsstabilisator-Gemisch eingebracht wird.

18. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation im siedenden Reaktionsgemisch durchgeführt wird.

19. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeträger ein aliphatischer Kohlenwasserstoff ist.

20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeüberträger ein aliphatischer Kohlenwasserstoff ist, der maximal 2 Gew.% aromatische Bestandteile enthält.

21. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß niedermolekulare Reaktionsprodukte der Polykondensationsreaktion ausgekristallisiert werden.

22. Polyester herstellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21.

23. Verwendung des Polyesters nach Anspruch 22 als Schlichtemittel.

24. Polyester nach Anspruch 22 mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 100 000 bis 200 000 g/mol.

25. Polyester nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß er sich bei einer Konzentration  $c = 0,2 \text{ g/100 ml}$  in Wasser, einer 0,1% igen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung oder einer 0,1%igen Ammoniumhydroxid bei  $60^{\circ}\text{C}$  innerhalb von weniger als 60 Sekunden löst.